

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-320184
 (43)Date of publication of application : 22.11.1994

(51)Int.Cl. C02F 3/12
 B01D 61/14
 C02F 1/44
 C02F 1/461
 C02F 9/00

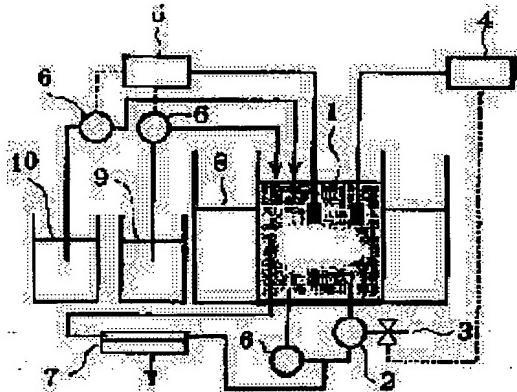
(21)Application number : 05-131139 (71)Applicant : ASAHI KAGAKU KENKYUSHO:KK
 (22)Date of filing : 06.05.1993 (72)Inventor : TERAYAMA MASAMICHI
 MURAKAMI SADAALKI
 TAKEUCHI MASAMI

(54) TREATING METHOD FOR WASTE DEVELOPER

(57)Abstract:

PURPOSE: To effect an economical treatment of waste developer by a method wherein, after silver recovery, waste developer is circulated through an aeration tank and an ultrafilter tank for treatment and the filtrate is subjected to electrolytic oxidation and is thereafter recirculated through the aeration tank and the ultrafilter tank or subjected to biological treatment while being aerated by an immersion filter bed.

CONSTITUTION: At the time of treating waste developer, the waste developer with 10% seawater added is used as raw water and it is treated by circulating through an aeration tank 1 having active sludge in suspension and an ultrafilter tank 7 by operating a pump 6. At this time, the injection amt. of blown air 3, dilute caustic soda 9 and dilute sulfuric acid 10 is controlled by a dissolved oxygen controller 4 and a pH controller 5. The filtrate removed from the ultrafilter tank 7 is transferred to an electrolytic bath to be electrolytically oxidized and the components difficult to decompose biologically are changed into decomposable substances. Thereafter, the main developer component difficult to decompose by biological treatment is changed into a biologically treatable compound, i.e., liq. to be treated, by electrolytic oxidation and an immersion filter bed is used to treat this liq. with the organism retained on it.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]
[Patent number]
[Date of registration]
[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]
[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]
[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-320184

(43)公開日 平成6年(1994)11月22日

(51)Int.Cl.
C 02 F 3/12
B 01 D 61/14
C 02 F 1/44

識別記号 ZAB S
V
5 0 0
ZAB F 8014-4D
9344-4D

審査請求 未請求 請求項の数 3 FD (全 11 頁) 最終頁に続く

F I

技術表示箇所

C 02 F 1/ 46 1 0 1 C

(21)出願番号 特願平5-131139

(22)出願日 平成5年(1993)5月6日

(71)出願人 591234307
株式会社朝日化学研究所
大阪府大阪市城東区今福西3丁目15番17号

(72)発明者 寺山 正道
兵庫県神戸市東灘区甲南台4-18

(72)発明者 村上 定 瞳
山口県宇部市西岐波区東迫994-4

(72)発明者 竹内 正美
山口県宇部市大字際波2189番地の27

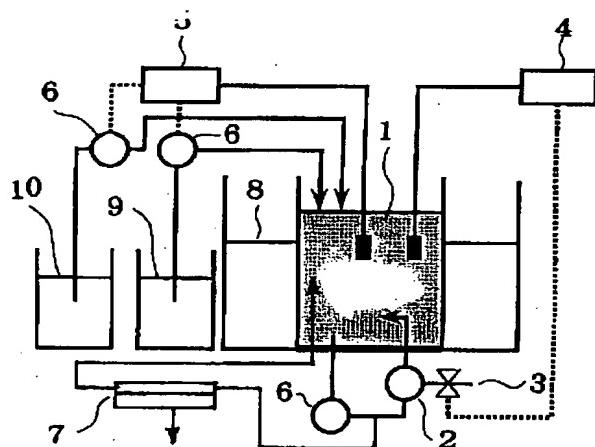
(74)代理人 弁理士 小田中 壽雄

(54)【発明の名称】写真廃液の処理方法

(57)【要約】

【構成】銀回収後の写真廃液を(a)活性汚泥を懸濁した曝気槽と限外ろ過槽を循環させて処理し、限外ろ過槽では膜面と液の流れが平行になるように流してろ液を取り出し、(b)ろ液を電解槽で電解酸化し、更に(c)活性汚泥を懸濁した曝気槽と限外ろ過槽を循環させて処理し、限外ろ過槽では膜面と液の流れが平行に流してろ液を取り出し、或いは充填物の集合よりなる浸漬ろ床で曝気しながらろ床に保持した生物で処理することを特徴とする写真廃液の処理方法である。

【効果】本発明は多くの工業廃液の中でも最も処理が困難なもの一つとされる、写真廃液の高濃度処理を可能とするもので、略完全にCOD、BOD、全窒素含有量及び全リン含有量を分解除去できる高度処理法である。しかも、電解処理は生物処理では難分解性の成分の酸化分解のみに使用するものであるから、全体として経済性が高く実用に供し得る処理方法である。



(2)

2

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 銀回収後の写真廃液を(a)活性汚泥を懸濁した曝気槽と限外ろ過槽を循環させて処理し、限外ろ過槽では膜面と液の流れが平行になるように流してろ液を取り出し、(b)ろ液を電解槽で電解酸化し、更に(c)活性汚泥を懸濁した曝気槽と限外ろ過槽を循環させて処理し、限外ろ過槽では膜面と液の流れが平行になるように流してろ液を取り出し、或いは充填物の集合よりなる浸漬ろ床で曝気しながらろ床に保持した生物により処理することを特徴とする写真廃液の処理方法。

【請求項 2】 銀回収後の写真廃液を(a)充填物の集合よりなる浸漬ろ床で曝気しながらろ床に保持した生物により処理した後、(b)電解槽で電解酸化し、更に(c)充填物の集合よりなる浸漬ろ床で曝気しながらろ床に保持した生物により処理することを特徴とする写真廃液の処理方法。

【請求項 3】 写真廃液を電解槽で電解酸化する場合、廃液のBODが極大値付近に達した時点、或いは電解液の312nmの紫外線吸収がほぼ消失した時点で電解を停止し生物処理に移行する特許請求の範囲第1項及び第2項記載の写真廃液の処理方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は写真廃液の処理方法に関するもので、従来処理が困難とされていた現像液、定着液及び写真製版等写真工業の混合廃液の実用的且つ経済的な処理方法である。

【0002】

【従来の技術】写真廃液は高濃度のBOD、COD、窒素、リンを含み、且つ、生物処理または化学処理によっても難分解性成分が多量に含まれている。写真廃液特にカラーレンジ液は種々の工業廃液の中でも最も処理が困難なものの中の一つであって、従来から多くの処理法が開示されているが、除去率・処理コストの両面で尚多くの問題がある。

【0003】写真廃液処理に関して従来開示されている方法は、主として生物処理、化学処理及び物理処理である。生物処理法は活性汚泥法によるもので、通常廃液を10~50倍に希釈したもの処理期間15~50日でCODの80~90%、及びBODの80~90%が分解除去出来るとされている。化学処理(酸化法)にはオゾン酸化法、過酸化水素-第二鉄塩法(フェントン法)、電解酸化法等がある。オゾン酸化法は無機COD成分の分解除去及び現像主剤である芳香族化合物のベンゼン環分解に有効であるが、有機BOD成分を除去する効果は殆どない。フェントン法は有機・無機成分いずれに対しても効果があるが、処理コストが高い点に問題がある。一般に化学処理によるCODの除去率は50%程度とされている。

【0004】物理処理には高圧加熱法、噴霧焼却法、蒸発乾燥法等がある。写真廃液中には多量のハロゲン化物

イオンが含まれているので、反応装置の応力腐食が問題となる。また、熱回収のための熱交換器のスケール、残渣、廃ガス等の処理にも問題がある。

【0005】活性汚泥による写真廃液の処理法としては、特開昭59-42094号公報に医療用X線写真廃液中のCODを減少させる方法及び、特開昭63-242396号公報に現像廃液の処理方法が開示されている。また化学的処理法としては、特開昭49-58833号公報に酸化剤として過硫酸塩を使用した方法、特開昭49-64257号公報に強酸性液中に酸化剤を加えて硫黄化合物を安定化して析出させる方法及び、特開昭53-63763号公報には過硫酸塩を加えて加熱する処理法が開示されている。

【0006】活性汚泥によって写真廃液を処理した場合、処理水を分離するためのろ過法として、マイクロフィルターによるろ過法及び限外ろ過法が知られており、これに関するものとして特開昭63-31591号公報が開示されている。

【0007】本発明者等は先に活性汚泥とオゾン酸化法を組み合わせたプロセスで処理する方式を開発した。しかし、写真廃液には生物分解速度が速い酢酸、ベンジルアルコール、ハイドロキノン、亜硫酸塩、チオ硫酸塩等の他、生物分解性はあるが速度が遅いシュウ酸、ギ酸、ホルマリン、アンモニウム塩、ヒドロキシルアミン等更に、殆ど分解性がない現像主薬成分、EDTA(エチレンジアミン四酢酸、以下EDTAと言う)、 Fe^{+3} -EDTA錯塩及び溶媒のエチレングリコール類等多くの成分が含まれているため、尚処理上多くの問題点があった(特開平3-275198号公報)。殆ど生物分解性のない上記化合物を以下生物難分解性成分と言う。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】写真廃液を処理する場合除去する必要がある成分にはCOD、BODの他に有機または無機の窒素等の多くの成分が含まれている。更に、生物では難分解性の現像主薬成分、EDTA及びエチレングリコール等も多く含まれている。従って、これらの成分全部を許容レベルまで除去出来る経済的な方法がないため、回収業者が収集し海洋投棄しているのが現状である。しかしながら、最近地球規模の環境保護の意識が高まり、海洋投棄はロンドン・ダンピング条約によって1995年末までに禁止されることになり、写真廃液についても高度処理法の確立が強く要請されている。

【0009】一般的に、生物処理は運転の維持管理が容易で費用も安いが、処理時間が長いため装置の容積が大きくなり、一方化学処理は処理時間が短いため装置の容積は小さくなるが、運転の維持管理はむつかしく、薬品費が嵩み処理費用が高価となる欠点がある。

【0010】更に、写真廃液を処理する場合には、工業的に大量に発生した廃液を処理するに適した実用的な方法の他に、写真館や病院等に適した小規模な処理法も求められている。

(3)

3

【0011】

【課題を解決するための手段】写真廃液の中には生物では難分解性の現像主薬成分、EDTA及びエチレングリコール等が多く含まれているため、廃液処理上特に問題となっている。本発明者等は現像主薬成分、EDTA及びエチレングリコール等の生物では難分解性の化学物質が、電解酸化によって生物分解性物質に変換される点に着目し、種々の写真廃液及びそれらの混合廃液の電解酸化試験を行い所期の結果を得た。

【0012】これに基づいて廃液処理の経済性を考慮して活性汚泥法を主体とするが、生物では難分解性の成分にのみ電解酸化法を適用すれば、充分実用性を有する高度処理が可能となるとの予見を得て研究した結果、本発明に到達した。更に、小規模設備の場合、活性汚泥槽を常に正常な状態に保持することは技術的に難しい点を考慮し、充填物の集合よりなる浸漬ろ床を使用するプロセスも併せて開発した。

【0013】すなわち、(1) 銀回収後の写真廃液を(a) 活性汚泥を懸濁した曝気槽と限外ろ過槽を循環させて処理し、限外ろ過槽では膜面と液の流れが平行になるように流してろ液を取り出し、(b) ろ液を電解槽で電解酸化し、更に(c) 活性汚泥を懸濁した曝気槽と限外ろ過槽を循環させて処理し、限外ろ過槽では膜面と液の流れが平行になるように流してろ液を取り出し、或いは充填物の集合よりなる浸漬ろ床で曝気しながらろ床に保持した生物により処理することを特徴とする写真廃液の処理方法及び、

【0014】(2) 銀回収後の写真廃液を(a) 充填物の集合よりなる浸漬ろ床で曝気しながらろ床に保持した生物により処理した後、(b) 電解槽で電解酸化し、更に(c) 充填物の集合よりなる浸漬ろ床で曝気しながらろ床に保持した生物により処理することを特徴とする写真廃液の処理方法である。

【0015】以下本発明について詳しく説明する。

【0016】本発明において写真廃液とは、カラー写真或いはモノクローム写真の現像廃液の他、定着液または写真製版等写真工業で発生した多くの種類の廃液が含まれている。定着液は溶存している銀を回収した残液が処理の対象となる。通常これら種々の写真処理工程からの廃液は混合された状態で回収されて、処理される。写真廃液の組成はこれらの混合比率によりかなり変動するが、およそCOD 30,000~50,000、BOD 5,000 ~15,000、TOC (Total Organic Carbon) 10,000~25,000、ケルダール窒素 10,000 ~15,000、トータル燐 100~500mg/l の範囲である。COD:BOD:TOC の比率は概ね 4:1:1.5 で COD が高い特徴があり、またC:N:P の比率はほぼ 100:1 00:1でN の含有率が高い特徴がある。

【0017】特許請求の範囲第1項の発明は、写真廃液を第1段階において、活性汚泥を懸濁させた曝気槽と限外ろ過槽を循環させる系で処理する必要がある。廃液の

(3)

4

濃度によるが、通常無機栄養塩類源として海水を10%程度添加した組成が適当である。また活性汚泥としては、写真廃液用に長期間使用して馴養したものを使用することが好ましく、例えば、後述の実施例の様に汚泥の植種は、海水魚類を飼育した浸漬ろ床から海水性の生物膜を剥離して曝気槽で培養し、写真廃液で馴養したものである。

【0018】汚泥濃度は現像廃液のみを処理する場合は濃度18,000~20,000mg/l が限度であり、混合廃液では 58,000~62,000mg/l 位まで上げることが出来る。通常の混合廃液は組成によりこの範囲内で選択される。通常の水処理に使用される濃度よりはるかに高い高濃度活性汚泥法が採用されている。

【0019】曝気槽の溶存酸素濃度は常に一定となるよう、DO計で溶存酸素濃度を検出して空気を吹き込み、またPH計により酸またはアルカリを注入して処理液のPHが常に7.5付近に保つように調節されている。汚泥基質の酸化活性はPH7.5を中心として6.5~8.5の範囲が最も高い。この範囲を外れると汚泥の活性は急激に低下し、PHが4以下または10以上になると殆ど失活する。また汚泥による酸化は酵素の作用によるものであるため温度の影響も大きく、最適温度は30~40℃である。処理時間は現像廃液のみの場合は100~120時間、混合廃液のときは使用する活性汚泥の濃度が高くなるため40~50時間に短縮される（或いは曝気槽の容量を小さくすることも出来る）。

【0020】活性汚泥による分解速度が速い成分はベンジルアルコール、ハイドロキノン、亜硫酸塩、チオ硫酸塩等であり、比較的の分解速度が遅い成分はシュウ酸、ギ酸、ホルマリン、アンモニウム塩、ヒドロキシアミン等である。また、殆ど分解性がない成分は現像主液成分、EDTA、Fe³⁺-EDTA錯塩や溶媒であるエチレングリコール類である。廃液に含まれるBOD成分は酢酸、チオ硫酸塩、ベンジルアルコール、ホルマリン等生物分解速度が速いものが約90%を占めている。このため第1段階の生物処理によってCODは60~70%及びBODの75~80%が除去される。またこの段階でTOCの35~40%、有機窒素の60~70%、ケルダール法窒素の20~30%程度が除去される。

【0021】処理時間を更に延長すれば、BODは略完全に除去されるが、CODの除去率は殆ど上昇しない。残存CODは主として現像主液成分、EDTA、Fe³⁺-EDTA錯塩、エチレングリコール等によるもので、活性汚泥では殆ど分解されないためである。従って、この段階では生物処理では難分解性である成分以外のCOD成分を処理し、難分解性成分は次の電解酸化により汚泥処理が可能な成分に変化させた後、更に次の活性汚泥処理により分解除去する方式をとっている。この方式によれば全体の処理時間を遙かに短かくすることが出来、これが本発明の要部になっている。曝気槽の底部に沈殿した余剰汚泥は少し

(4)

5

づつ系外に抜きとられ、処理される。

【0022】活性汚泥懸濁液は曝気槽と限外ろ過槽の間を循環しており、限外ろ過された液が処理液として取り出される。この活性汚泥には種々の好気性細菌と、ゼラチン状の有機物、吸着された浮遊物が含まれている。最近は高性能の限外ろ過膜が市販されており、例えば日東電工(株)製UF膜、NTU-2000あるいはローヌ・プーラン社製、IRFS 3038はかなり均一な、孔径80~90Åの細孔が全面にあけられていて、分子量標準蛋白の膜阻止率から分子量20,000以上の物質は殆ど透過しないとされており、活性汚泥の成分は略完全にろ別することができる。

【0023】また、本発明では懸濁液は限外ろ過槽の膜面に平行に流す必要がある。それは限外ろ過槽で液を膜面に対して垂直方向に流し液の全量をろ過する方式では、ろ過時間と共に膜面の抵抗が高くなつて長時間安定した運転が出来ない。しかし、多量の懸濁液を膜面に平行に流し、大部分はろ過槽を素通りするが、一部の液のみが膜面を透過するようにすれば、ろ過抵抗が上がらず長時間の安定した運転が可能となるためである。

【0024】本発明の第2段階の電解酸化の目的は、廃液中に含まれている現像主薬成分、EDTA及びエチレングリコール等、そのままでは活性汚泥によって分解することは出来ない成分を、電解酸化処理することにより、活性汚泥によって分解除去が可能な化合物に変化させるためである。前記の従来の技術の欄で述べた様に本発明者等は、先に写真廃液の処理プロセスの第2段階としてオゾン酸化により、これらの化合物を活性汚泥により分解可能な化合物に変化させ得ることを示した。

【0025】活性汚泥法により処理した写真廃液をバッチ方式で電解した場合、電解時間と廃液中のCOD、BOD及びTOCの関係をみると、CODは電解時間と共に急速に処理前の濃度の20~30%まで減少するが、電解を継続してもそれ以後は殆ど低下しない。また、BODは電解開始後一旦急速に増加して初期濃度の約4倍程度に達した後、処理前より少し低い濃度迄低下し電解を継続してもそれ以後はほぼ横這いになる。BODは生物分解性の汚濁物質の指標であるから、写真廃液中の生物では難分解性の物質が、電解処理によって生物分解性物質に変換されていることを示している。

【0026】廃液中のTOCは電解時間とともに僅かに減少しているが、その度合いは少ない。従って、廃液に含まれている物質は電解処理によって化学変化は起こして

6

いるが、二酸化炭素まで分解される比率は極めて少ないと示している。

【0027】写真廃液は通常第1次生物処理後水酸化ナトリウムで中和した後電解処理されるが、最初は電解時間の経過と共にpHが徐々に低下してほぼpH3に達し、更に長時間電解を継続するとpH2付近まで下がり、以後はほぼ横這いになる。これによって生物では難分解性の成分が分解され、有機酸が生成していることが分かる。

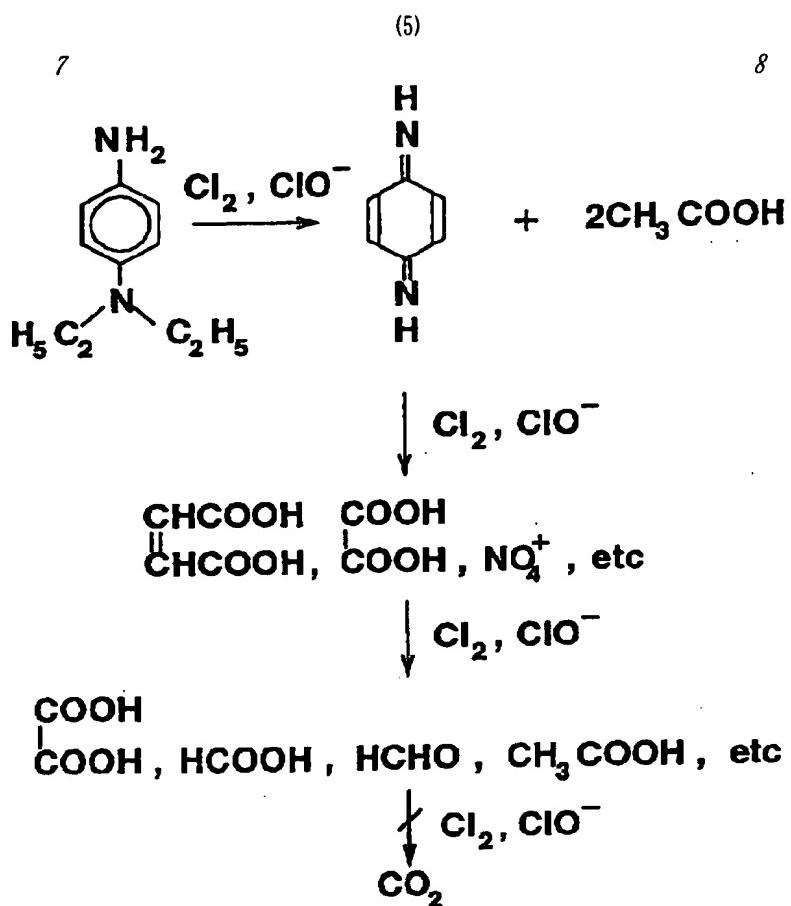
【0028】写真廃液を電解酸化した場合の電解液の20~400nmの紫外線吸収スペクトルの変化を調べた。電解処理によりBODが増すると共に、ベンゼン環に置換基が導入された化合物や、EDTAのアミノ基による吸収と考えられる312nmの吸光度が減少し、BODの値が極大に達した時点で、この吸収は完全に消失している。また、不飽和結合を有する有機物の他硝酸イオン、亜硝酸イオン、炭酸イオン等の総量を示す指標である220nmの吸光度は、BODが極大値に達する迄殆ど変化がなく、極大値を過ぎて低下し始めると吸光度も共に減少している。炭素の2重結合に起因すると考えられる260nmの吸光度は、BODが極大値に達する迄変化がなく、BODが減少し始めてしばらくすると低下し始める。

【0029】これらの結果より、電解槽ではハロゲン化イオン例えば、塩素イオンは陽極で酸化されて塩素が生成し、塩素の一部は更に水と反応して次亜塩素酸イオンを生成する。塩素及び次亜塩素酸イオンは、生物処理では殆ど分解性がない現像主薬成分、EDTA、 Fe^{+3} -EDTA錯塩及び溶媒のエチレングリコール類等と反応して、生物分解性成分を生成すると考えられる。

【0030】例えば、現像主薬の成分であるN,N-ジエチル-p-フェニレンジアミンは化1に示す様に、側鎖の窒素原子が塩素及び次亜塩素酸イオンによって酸化されてキノイミンと酢酸等になり、キノイミンは更に酸化されてマレイン酸、シュウ酸、硝酸イオン等になる。また、キノイミンの一部は重合して高分子を形成する。これは電解の初期に黒色のタール状の化合物が形成され、電解時間の経過と共に消滅することからも推定される。また、マレイン酸は更に酸化されてシュウ酸、酢酸等が生成する。ここで、TOCの減少は僅かであるから、二酸化炭素にまで酸化される割合は極一部と考えられる。

【0031】

【化1】



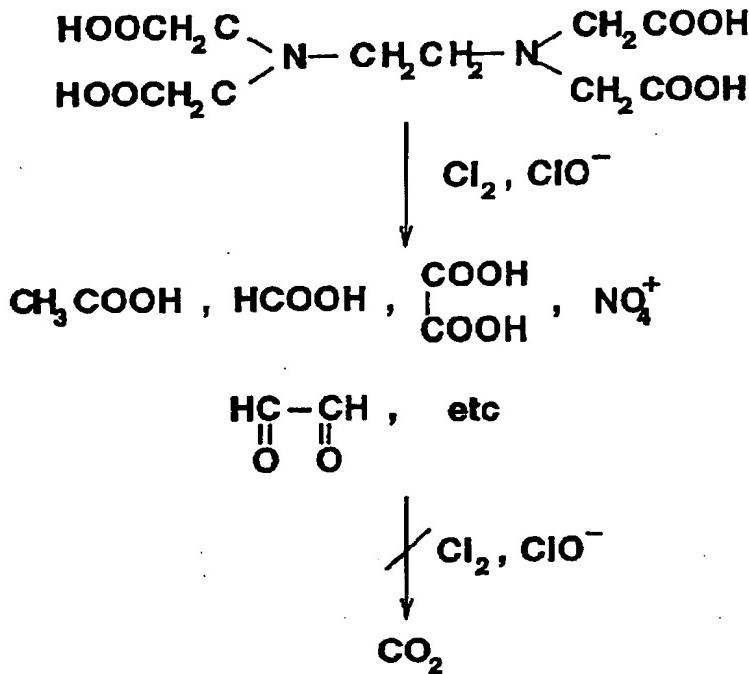
【0032】前記と同様にして、EDTAは化2に示す様に電解酸化されて酢酸、ギ酸、シュウ酸、硝酸イオン等に変化すると考えられる。

【0033】
【化2】

(6)

9

10



【0034】これらの電解酸化による写真廃液中の化学変化を考慮すれば、電解処理によりBODの値が極大値に達すると、現像主薬成分のベンゼン環に置換基が導入された化合物やEDTAのアミノ基による吸収と考えられる312nmの吸収は完全に消失する。従って、この時点で生物難分解性成分は、生物処理可能な化合物に変化していると考えられる。従ってこの時点で電解を停止し、以後は経済性が優れた第2次の生物処理に切り換えることがプロセス構成上好ましい。

尚、ここでBODの経時変化における極大値或いは312nmの紫外線吸光度は、電解液中の生物難分解性成分が生物処理可能な化合物に変化した時点を示す指標として使用したもので、この状態を表示出来得ればその他のパラメーターを使用してもよい。

【0035】写真廃液中には多量のハロゲン化イオンが存在する。従って前記の様に、例えば電解により塩素イオンは陽極で酸化されて塩素が生成し、塩素の一部は更に水と反応して次亜塩素酸イオンが生成するため電解液は高い腐食性をもっている。従って、電解槽はこれらの成分に耐える耐食性材料である白金、フェライト、ステンレス等を選択する必要がある。陰極はこの電解酸化反応には直接関与しないが、反応液に対して不活性な材質である白金、ステンレス等が好ましい。例えば、陽極にはフェライト電極を、陰極にはステンレス電極等が好ましい。また、反応液中には多量の懸濁成分が含まれているため、電極への懸濁物の沈殿を防止して均一な酸化反応を起こさせ、電流効率を高めるためには回転陰極が好ましい。

【0036】電解酸化は常温或いはこれよりやや高い温

30

度が好ましく、また、電圧は5.0～8.0V、電流密度は例えば、0.005～0.01A/cm²が好ましい。また、電解は回分法でも連続法のいづれでもよい。また、このプロセスによって廃液中の殆ど生物分解性がない現像主薬成分、EDTA、Fe³⁺-EDTA錯塩等の化合物の大部分が生物分解性物質に分解され、また、廃液中のCODの10～20%が除去される。

40

【0037】電解酸化された廃液は更に第1段階と同様に、活性汚泥を懸濁した曝気槽と限外ろ過槽を循環させて処理する必要がある。尚この段階では原廃液に含まれていた殆ど生物分解性がない現像主薬成分、EDTA、Fe³⁺-EDTA錯塩及び溶媒のエチレングリコール類等の成分は電解酸化によって、活性汚泥により容易に酸化分解することができる化合物に変化している。従って、反応条件及びプロセスの詳細は前述の第1段階とほぼ同様で、処理時間はカラー現像廃液のみの場合20～30時間、混合廃液では8～12時間である。また限外ろ過槽の内部で、活性汚泥を懸濁させた液を限外ろ過膜の膜面に平行に流す必要があることも、第1段階で述べたことと同様である。

【0038】第1段階及び第3段階の生物処理は、後述の浸漬ろ床による処理とその作用及び効果はほぼ同じである。第3段階は第1段階に較べて負荷量も大分小さくなるため、浸漬ろ床を採用してもよい。

【0039】写真廃液を本発明の活性汚泥及び電解酸化を組み合わせた方法で処理した場合、COD及びBODの除去率は第1段階の活性汚泥処理により全COD及びBODのそれぞれ約65%及び約80%を除去することが出来る。次

50

(7)

11

の第2段階の電解処理で全CODの約15%、更に第3段階のろ床に保持した生物により全CODの残り約15%を除去することが出来、更にBODは電解酸化により生物処理による難分解性物質が分解性物質に変換されるため、一旦増加した成分も含めて殆ど全部である約99%を除去することが出来る。しかし、TOC除去率は第1段階で約40%、第2段階の電解処理で約5%、更に第3段階の活性汚泥処理により約35%であり、約20%が残存する。これは低CODを示す有機物おそらく錯形成能力を有する有機化合物が、共存する3価の鉄とキレートを形成して生物難分解性と成るためと考えられる。またこの3段階の処理によりケルダール法によって測定した窒素は約99%除去されるため、高度処理の目的が達成出来る。しかし、分解された窒素は硝酸イオンの形で残存しているため、窒素が規制されている公共水域へ放流するためには、更に脱窒素処理が必要になると考えられる。

【0040】本発明方法による写真廃液処理量は現像廃液の場合、処理量1日1kl当たり、第1段階の曝気槽約5kl、第2段階の電解酸化槽は約0.5kl、第3段階の曝気槽は約1klとなった。また定着液を加えた混合廃液とした場合はその約40%となった。

【0041】特許請求の範囲第2項記載の方法は、第1項で活性汚泥を懸濁した曝気槽を使用した代わりに、充填物の集合による浸漬ろ床を使用したものである。これは小規模設備の場合、曝気槽内に懸濁している汚泥の活性を、常に正常な状態に保持することは運転管理上相当難しいことを考慮して、安定性が高い浸漬ろ床の表面に形成された生物膜を利用するプロセスを開発したものである。

【0042】本発明の浸漬ろ床は、充填物の集合によって形成されたものである必要がある。ここで充填物とは、その表面が活性を有する生物膜で被覆されるようなものであれば広範囲な材料を使用することが出来、その材質形状は特に限定しない。例えば玉砂利、多孔性セラミックス、レンガ碎石、活性炭及びプラスチック成型品等が挙げられる。玉砂利は比表面積は小さいが、過剰生物膜の取扱いが容易な利点があり、また多孔セラミックス或いはレンガ碎石、活性炭は比表面積が大きく、活性が高い利点がある。またろ床は一体に成型されたものではなく、過大に増殖した生物膜を何らかの方法で取り出せる構造であればよい。

【0043】ろ床に保持する生物は特許請求の範囲第1項の場合と同様、写真廃液で馴養したものを充填物表面に植え付けて使用し、また、処理原液として写真廃液に栄養塩類として海水10%を加えたものを使用した。処理液のCOD、BOD濃度、除去率、曝気条件、処理液PH、温度等第1項とほぼ同じである。しかし、浸漬ろ床は第1項の活性汚泥を懸濁した曝気槽に較べて酸化速度が低く、本実施例で充填物として玉砂利或いは多孔性セラミックスを使用した場合、約1/5となり、従って同一量の

(7)

12

廃液を処理するために必要となる浸漬ろ床の容積は約5倍となる。また現像廃液と混合廃液の処理速度の関係も第1項の関係と同じである。なお、海水の代わりに原液に水を加えた場合は生成された生物膜が軟らかく、ろ床の圧損失が上昇し易い傾向が認められる。

【0044】次の第2段階の電解酸化は特許請求の範囲第1項記載と同様であり、また第3段階の浸漬ろ床に保持された生物による処理は、第1段階で述べた通りである。また各段階におけるCOD及びBOD、全窒素、全リン含有量の除去率もほぼ同様である。しかし、浸漬ろ床は曝気槽と較べ酸化速度が低いので、装置容量は、現像廃液の処理量1日1kl当たり、第1段階の浸漬ろ床は約25kl、第2段階の電解酸化槽は約0.5kl、第3段階の浸漬ろ床は約5kl位となる。混合廃液の場合はその約40%である。

【0045】なお、本発明の方法は主として写真廃液に適用されるものであるが、また、他の工業廃液で大部分は生物による処理が可能な成分であるが、一部芳香族化合物等が含まれているために、活性汚泥のみでは充分処理できない廃液にも適用出来る。また芳香族化合物のベンゼン核の開裂・分解に電解酸化を利用しているが、この代りにオゾン或いは特定領域の波長をもつ紫外線を使用することも出来る。

【0046】本発明の写真廃液処理プロセスである、第1次生物処理-電解酸化-第2次生物処理によって殆ど全部のCOD、BOD及びTOC、ケルダール窒素及びトータル燐が分解除去される。従って、そのまま下水道に放流するか或いは更に活性炭等による高度処理の後、河川等公共水域に接続することも可能である。

30 【0047】

【実施例】以下実施例を挙げて本発明を更に具体的に説明する。

【0048】(実施例1) 図1に写真廃液を活性汚泥を懸濁した曝気槽で処理する装置のフローシートを、図2に活性汚泥処理した廃液を電解酸化する電解槽の断面図を、また図3(a)及び(b)に、電解酸化した処理液を更に活性汚泥で処理するための浸漬ろ床の平面図及び正面図を示す。

【0049】原液として表1に示した写真廃液に、10%の海水を加えたものを使用した。処理工程は第1段階として図1に示した活性汚泥を懸濁した曝気槽と限外ろ過槽を循環しながら生物処理した。また、ろ過槽のろ液として得られた1次生物処理液の組成も表1に併せて示した。第1段階の生物処理条件は表2に示した。活性汚泥中の微生物を電子顕微鏡で観察した結果、卵形の短桿菌($1.25 \times 0.75 \mu\text{m}$)と棒状の長桿菌($5.4 \times 0.54 \mu\text{m}$)のみで原生生物は全く存在しなかった。またフロックを形成する能力はなく、液中に分散していて沈降性も認められなかった。

40 50 【0050】

(8)

13

14

【表1】

	COD (mg/l)	BOD (mg/l)	TOC (mg/l)	KjN (mg/l)	TP (mg/l)	pH
写真廃液	34,630	12,310	13,460	15,130	155	7.79
1次生物 処理液	12,420	2,894	8,394	6,980	694	7.55

【0051】

* * 【表2】

第1段階	原液処理量 活性汚泥濃度 pH 温度 汚泥抜取量(発生量)	0.2 kl/kl曝気槽/日 20,000mg/l 7.5 35°C 2.0 kg/kl現像廃液
第2段階	処理量 陽極 陰極 電極間隔 電圧 電流 電流密度 攪拌速度(回転ドラム) pH 温度	2.0 kl/kl電解槽/日 フェライト ステンレス(SUS 316) 2.7 cm 7.0 ~ V 3.0 A 0.006 A/cm ² 120 rpm 7.0 30°C
第3段階	処理量 活性汚泥濃度 pH 温度 汚泥抜取量(発生量)	1.0 kl/kl曝気槽/日 19,000mg/l 6.5 35°C 1.8 kg/kl現像廃液

【0052】第2段階は生物処理では殆ど分解出来ない現像主液成分、EDTA、Fe³⁺-EDTA錯塩や溶媒であるエチレングリコール類等を電解酸化して、生物処理可能な成分に変化させるため、第1次生物処理液を水道水で10倍に希釀して電解液として使用し、図2に示した容量約10リットルの電解槽で電解した。電解槽は図に示す様に円筒状で、円筒の内側に沿って4枚の矩形状のフェライト陽極を配置し、その内部に陰極としてステンレスの回転ドラムが設けられている。尚、電解槽には隔壁は設けられていない。

【0053】電解酸化は回分操作で、電解槽に仕込まれ

る処理液量は1回、10リットル、電極面積500cm²、電極間隔2.7cm、電圧5.0~8.0V、電流3.0~6.0A、電流密度0.006A/cm²、陰極ドラム回転数120rpm、pH7.5、電解温度30°Cである。

【0054】電解時間と電解酸化液のCOD、BOD及びTOCの関係を、をそれぞれ図4、図5及び図6に示す。CODは電解時間の経過と共に低下するが、20時間以後はかなり低下の度合いが少なくなっている。BODは電解開始後急速に上昇して、約10時間で極大値に達し、初期値の約4倍となる。以後電解時間と共に低下し40時間以後はほぼ一定となる。BODは生物分解性の汚濁物質の指標で

(9)

15

あるから、BOD 値の変化より生物難分解性の成分が電解酸化によって分解性物質に変化していることが分かる。また、TOC は電解時間と共に減少しているが、その減少の度合いは僅かである。これより有機物は電解酸化により分解されてはいるが、炭酸ガスにまで分解される量は僅かであることが分かる。

【0055】また、図7及び図8に電解液の紫外線領域の吸光度及び紫外線吸収スペクトルを示す。尚、図7において波長220 nmの紫外線吸光度は300倍の希釀液について測定したものであり、また波長260及び312 nmの吸光度は30倍の希釀液について測定したものである。波長220 nmの吸光度は不飽和結合を有する有機物の他硝酸イオン、亜硝酸イオン、炭酸イオン等の総量を示す指標であり、260 nmはベンゼン環を有する現像主液成分の指標と考えらる。また、312 nmの吸光度は電解開始後BOD の増加と共に減少し、BOD が極大値に達すると完全に消失している。図8は前記の各吸収バンドの関係を示すため、300倍の希釀液について200～400nmの紫外線吸収スペクトルを測定したものである。

【0056】電解酸化により生物処理では難分解性の現像主液成分、EDTA、 Fe^{3+} -EDTA 錯塩や溶媒であるエチレングリコール類等を、生物処理が可能な化合物に変化させた処理液を、更に第3段階として図3(a) 及び(b) に示した浸漬ろ床を使用してろ床に保持した生物により処理した。浸漬ろ床には写真廃液で馴養した生物層で被覆した直径3～5mmの玉砂利を充填した処理槽を、図に示す様に2槽並列に配置した装置を使用した。第2段階の電解酸化条件及び第3段階の生物処理条件も表2に併せて示した。

【0057】図9に第3段階の処理液の負荷量と1日当たりのCOD、BOD 及びTOC の除去率の関係を示す。BOD は負荷量20～300 l-waste liquor/d/kl-bed の範囲において除去率約97%でほぼ一定であるが、COD 除去率は負荷率が増加と共に低下し、TOC も僅かに低下している。

【0058】

【発明の効果】本発明は多くの工業廃液の中でも最も処理が困難なもの1つとされる、写真廃液の高濃度処理を可能とするものである。処理工程の第1段階と第3段階は活性汚泥または浸漬ろ床処理により、その中間の第2段階で電解酸化により生物処理では難分解性の現像主液成分、EDTA等を生物分解性の成分に分解させることにより、略完全にCOD、BOD、全窒素含有量及び全リン含有量を分解除去できる高度処理法である。しかも、電解処理は生物処理では難分解性の成分の酸化分解のみに使用するものであるから、全体として経済性が高く実用に供し得る処理方法である。

【図面の簡単な説明】

【図1】写真廃液を活性汚泥-限外ろ過槽で処理をする

16

装置のフローシートを示す。

【図2】電解酸化槽の断面図を示す。

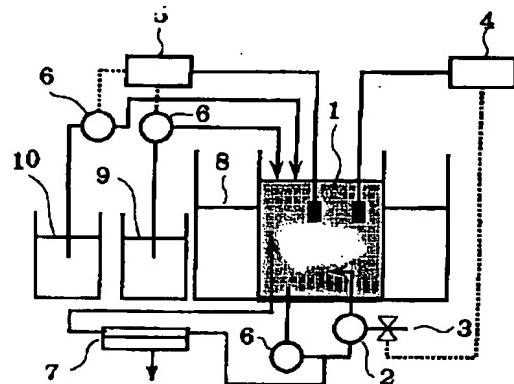
【図3】(a) は浸漬ろ床の平面図を、(b) は浸漬ろ床の正面図を示す。

【符号の説明】

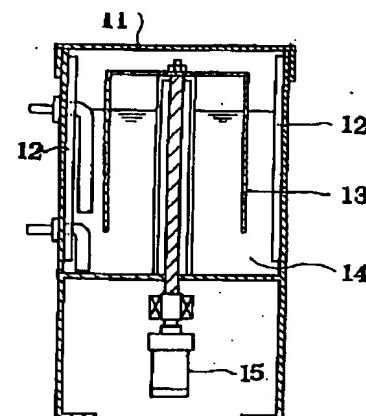
- 1——曝気槽
 - 2——アスピレーター
 - 3——空気吹込弁
 - 4——溶存酸素コントローラー
 - 10 5——PHコントローラー
 - 6——ポンプ
 - 7——限外ろ過槽
 - 8——恒温槽
 - 9——苛性ソーダタンク
 - 10——希硫酸タンク
 - 11——電解酸化槽
 - 12——陽極板
 - 13——陰極ドラム
 - 14——電解液
 - 20 15——陰極ドラム回転用モーター
 - 16——浸漬ろ床処理装置
 - 17——浸漬ろ床
 - 18——循環槽
 - 19——PH制御計
 - 20——温度制御計
 - 21——循環ポンプ
 - 22——液面制御計
 - 23——浸漬ろ床処理液
 - 24——処理液タンク
 - 30 25——【図4】実施例1における電解時間と電解酸化液のCOD の関係を示す。
 - 26——【図5】実施例1における電解時間と電解酸化液のBOD の関係を示す。
 - 27——【図6】実施例1における電解時間と電解酸化液のTOC の関係を示す。
 - 28——【図7】実施例1における電解酸化液の紫外線(220、260、312nm)吸光度を示す。
 - 29——【図8】実施例1における電解酸化液の紫外線領域の吸収スペクトルを示す。
 - 40 30——【図9】実施例1における第3段階の浸漬ろ床の負荷とCOD、BOD 及びTOC の除去率の関係を示す。
- 【符号の説明】
- 25——紫外線 (波長220nm) 吸光度
 - 26——紫外線 (波長260nm) 吸光度
 - 27——紫外線 (波長312nm) 吸光度
 - 28——COD
 - 29——BOD
 - 30——TOC

(10)

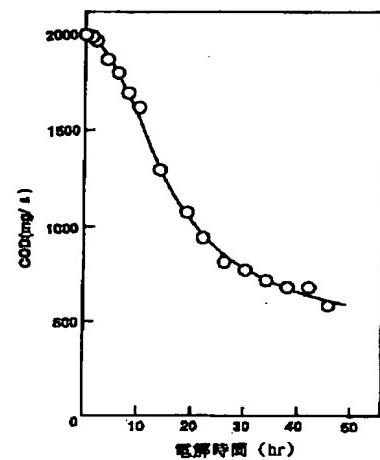
【図1】



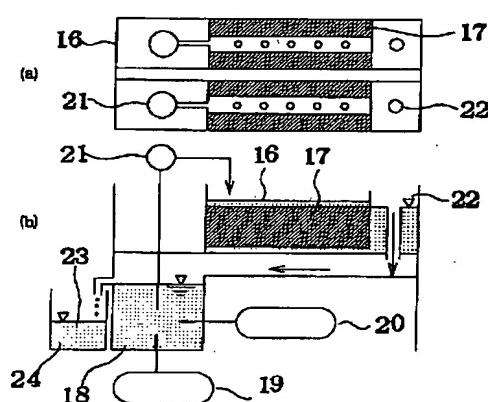
【図2】



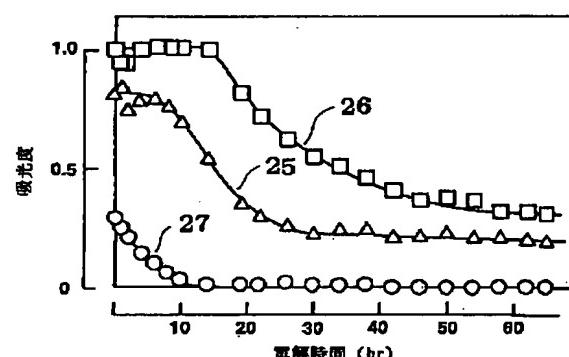
【図4】



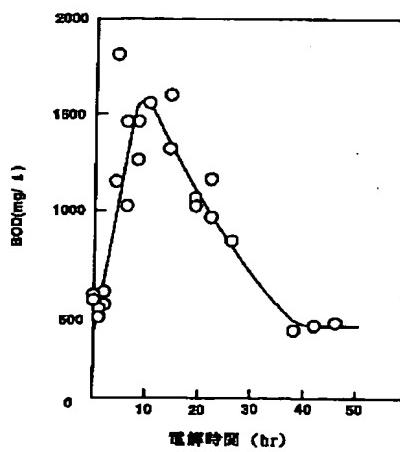
【図3】



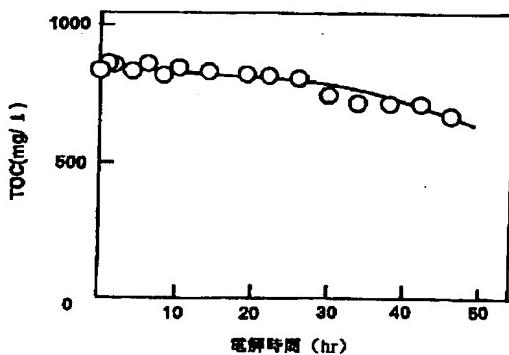
【図7】



【図5】

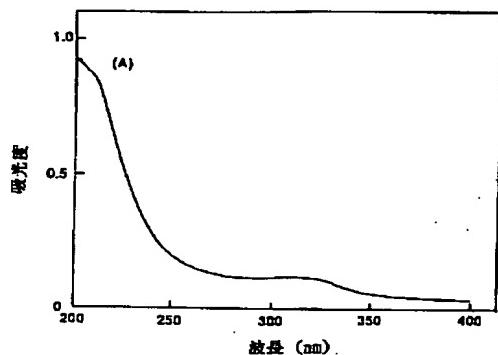


【図6】

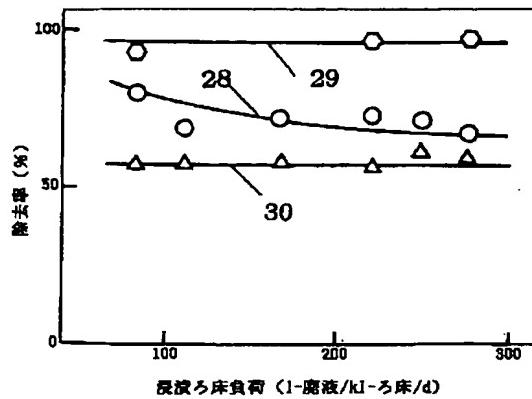


(11)

【図8】



【図9】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 5

C 02 F 1/461
9/00

識別記号

府内整理番号

F I

技術表示箇所

Z A B A 7446-4D